

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau International(43) Date de la publication internationale
22 mai 2003 (22.05.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2003/043117 A3(51) Classification internationale des brevets⁷ : H01M 8/24

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2002/003924

(22) Date de dépôt international :

15 novembre 2002 (15.11.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

01/14841

16 novembre 2001 (16.11.2001)

FR

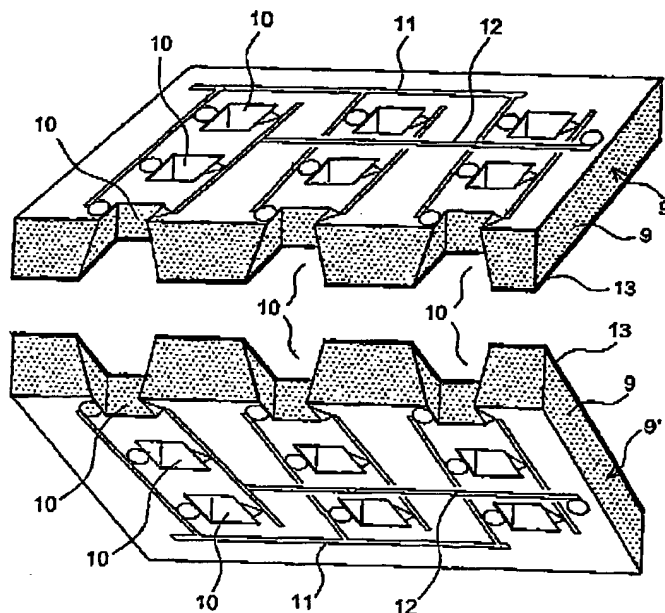
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31/33, rue de la Fédération, F-75752 Paris 15^{ème} (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : ARROYO,
Jean [FR/FR]; 4, rue Champ Rochas, F-38240 Meylan
(FR). BLOCH, Didier [FR/FR]; 288, chemin des Viers,
F-38330 Biviers (FR). LAURENT, Jean-Yves [FR/FR];
3, allée du Parc, F-38640 Claix (FR). MARSACQ, Didier
[FR/FR]; 12, rue Jean Prévost, F-38000 Grenoble (FR).(74) Mandataire : GUERRE, Fabien; Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancensaux, F-75008 Paris (FR).

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR MAKING A FUEL CELL WITH LARGE ACTIVE SURFACE AND REDUCED VOLUME

(54) Titre : PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A SURFACE ACTIVE IMPORTANTE ET A VO-
LUME REDUIT

(57) Abstract: The invention concerns a method for making a fuel cell comprising a step which consists in producing a plurality of holes (10) in at least two supports (9), each hole is in the seat of an elementary battery cell, said holes having a particular geometry, such as a truncated shape or a truncated pyramidal shape. The various elementary cells are then electrically connected through electrical connection networks (11, 12) and supplied by a network of reagents, the assembly consisting of a support (9), cells and networks constituting the base module (9'). Finally, it consists in assembling at least two base modules (9'), the elementary cells of each base module being arranged opposite the elementary cells of the adjacent base module(s).

[Suite sur la page suivante]

WO 2003/043117 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/FR 02/03924		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M8/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 397 (E-672), 21 October 1988 (1988-10-21) -& JP 63 138667 A (MITSUBISHI HEAVY IND LTD), 10 June 1988 (1988-06-10) abstract	1
A	WO 01 54217 A (INTEGRATED FUEL CELL TECHNOLOGY) 26 July 2001 (2001-07-26) claims 1,15,20,22,23,26,27,39; figures 11,12 page 12, line 4 - line 23	1,5,7
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		
<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 July 2003		Date of mailing of the international search report 04/08/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentstr 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3018		Authorized officer D'hondt, J

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Information Application No
 PCT/FR 02/03924

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 45457 A (UNIV CALIFORNIA) 3 August 2000 (2000-08-03) claims 1,7,9,15; figure 8 page 19, line 15 - page 20, line 4; figure 8 page 13, line 18 - page 15, line 20; figure 5	1,5,7
A	FR 2 347 783 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 4 November 1977 (1977-11-04) page 10, line 1 - line 12; claims 1,22; figure 6	1
A	US 5 279 906 A (YOSHIMURA TAKAYOSHI ET AL) 18 January 1994 (1994-01-18) column 3, line 12 - line 33; figure 3	1
A	WO 00 69007 A (RYBA GAIL N ; SANDIA CORP (US); BARRON CAROLE C (US); HECHT ANDREW) 16 November 2000 (2000-11-16) claim 10 page 10, line 6 - line 25; figures 7-10	1,7
P,A	WO 02 080298 A (MODUCCELL INC) 10 October 2002 (2002-10-10) claim 1; figure 2N	1,5,7
P,A	FR 2 814 857 A (SAGEM) 5 April 2002 (2002-04-05) claims 1,2; figures 3A,3B	1,7

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03924

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63138667	A	10-06-1988	NONE	
WO 0154217	A	26-07-2001	US 6312846 B1 AU 5901601 A CN 1421054 T EP 1236237 A2 WO 0154217 A2 US 2002045082 A1	06-11-2001 31-07-2001 28-05-2003 04-09-2002 26-07-2001 18-04-2002
WO 0045457	A	03-08-2000	AU 4970300 A WO 0045457 A2 US 2003039874 A1	18-08-2000 03-08-2000 27-02-2003
FR 2347783	A	04-11-1977	DE 2614728 A1 CH 617293 A5 FR 2347783 A1	20-10-1977 14-05-1980 04-11-1977
US 5279906	A	18-01-1994	JP 5174852 A DE 4242570 A1	13-07-1993 24-06-1993
WO 0069007	A	16-11-2000	AU 4993200 A CA 2370899 A1 CN 1349670 T EP 1190460 A1 JP 2002544649 T WO 0069007 A1 US 2002122972 A1	21-11-2000 16-11-2000 15-05-2002 27-03-2002 24-12-2002 16-11-2000 05-09-2002
WO 02080298	A	10-10-2002	US 2003096146 A1 WO 02080298 A2	22-05-2003 10-10-2002
FR 2814857	A	05-04-2002	FR 2814857 A1	05-04-2002

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 02/03924

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 00 45457 A (UNIV CALIFORNIA) 3 août 2000 (2000-08-03) revendications 1,7,9,15; figure 8 page 19, ligne 15 - page 20, ligne 4; figure 8 page 13, ligne 18 - page 15, ligne 20; figure 5	1,5,7
A	FR 2 347 783 A (BBC BROWN BOVERI & CIE) 4 novembre 1977 (1977-11-04) page 10, ligne 1 - ligne 12; revendications 1,22; figure 6	1
A	US 5 279 906 A (YOSHIMURA TAKAYOSHI ET AL) 18 janvier 1994 (1994-01-18) colonne 3, ligne 12 - ligne 33; figure 3	1
A	WO 00 69007 A (RYBA GAIL N ; SANDIA CORP (US); BARRON CAROLE C (US); HECHT ANDREW) 16 novembre 2000 (2000-11-16) revendication 10 page 10, ligne 6 - ligne 25; figures 7-10	1,7
P,A	WO 02 080298 A (MODUCCELL INC) 10 octobre 2002 (2002-10-10) revendication 1; figure 2N	1,5,7
P,A	FR 2 814 857 A (SAGEM) 5 avril 2002 (2002-04-05) revendications 1,2; figures 3A,3B	1,7

Formulaire PCT/ISA/210 (suite de la deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 02/03924

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 63138667	A	10-06-1988	AUCUN	
WO 0154217	A	26-07-2001	US 6312846 B1 AU 5901601 A CN 1421054 T EP 1236237 A2 WO 0154217 A2 US 2002045082 A1	06-11-2001 31-07-2001 28-05-2003 04-09-2002 26-07-2001 18-04-2002
WO 0045457	A	03-08-2000	AU 4970300 A WO 0045457 A2 US 2003039874 A1	18-08-2000 03-08-2000 27-02-2003
FR 2347783	A	04-11-1977	DE 2614728 A1 CH 617293 A5 FR 2347783 A1	20-10-1977 14-05-1980 04-11-1977
US 5279906	A	18-01-1994	JP 5174852 A DE 4242570 A1	13-07-1993 24-06-1993
WO 0069007	A	16-11-2000	AU 4993200 A CA 2370899 A1 CN 1349670 T EP 1190460 A1 JP 2002544649 T WO 0069007 A1 US 2002122972 A1	21-11-2000 16-11-2000 15-05-2002 27-03-2002 24-12-2002 16-11-2000 05-09-2002
WO 02080298	A	10-10-2002	US 2003096146 A1 WO 02080298 A2	22-05-2003 10-10-2002
FR 2814857	A	05-04-2002	FR 2814857 A1	05-04-2002

Formulaire PCT/ISA/210 (annexe familles de brevets) (juillet 1992)

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(71) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 347 783

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 77 10327

(64) Composant de batterie électrochimique.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). H 01 M 4/86, 8/02.

(22) Date de dépôt 5 avril 1977, à 16 h 16 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 6 avril 1976, n. P 26 14 728.4 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. - «Listes» n. 44 du 4-11-1977.

(71) Déposant : Société dite : BROWN, BOVERI & CIE AKTIENGESELLSCHAFT, résident en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Simonnot, Rinuy, Santarelli.

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - 75732 PARIS CEDEX 15

2347783

- 1 -

L'invention se rapporte à un composant de batterie électrochimique dont les éléments comportent des électrodes minces à surface étendue, séparées par un électrolyte solide à conduction ionique et connectées électriquement en série.

5 Les batteries électrochimiques de ce type sont destinées à la conversion directe de l'énergie chimique libérée par oxydation d'un gaz combustible en énergie électrique à température élevée ou à l'électrolyse de la vapeur d'eau. Les composants d'une batterie connue de ce type sont tubulaires et supportent les électrodes à la surface. La réalisation de ces composants est coûteuse et chacun d'eux ne
10 contenant qu'un unique élément, il faut juxtaposer de nombreux composants avec interposition d'organes d'étanchéité et de jonction pour former une batterie de grande puissance. Ces organes d'étanchéité et de jonction assument non seulement la fonction de connexion électrique
15 en série des électrodes, mais aussi celle de joints hermétiques aux gaz. L'inconvénient est que les organes d'étanchéité et de jonction ne sont pas totalement hermétiques et ont une faible conductivité électrique avec, pour conséquence, des pertes en gaz et une forte résistance interne de la batterie.

20 L'invention a pour objet un composant de batterie électrochimique du type mentionné, dont la structure est simple et bon marché, qui permet à l'aide d'un petit nombre d'autres composants l'assemblage sans difficulté de batteries électrochimiques ayant une grande puissance volumique et capable de faire face aux critères qui en sont
25 généralement exigés.

Selon une particularité essentielle du composant du type mentionné selon l'invention, il comprend un substrat perméable aux gaz, non conducteur de l'électricité et délimité par au moins une surface formant des gouttières placées à distance les unes des autres, ouvertes
30 aux extrémités et sur lesquelles l'électrolyte et les électrodes sont disposés en couches minces et les électrodes de polarités opposées des gouttières voisines ainsi que les électrodes libres de la première ainsi que de la dernière gouttière sont connectées les unes aux autres ainsi qu'à des connexions électriques par des conducteurs qui réunissent les
35 éléments de surface délimitant longitudinalement les gouttières.

Les électrodes et l'électrolyte étant supportés par le substrat, il suffit de les déposer en couches minces, avantageusement

2347783

- 2 -

an épaisseur comprise entre 10 et 100 μm , de sorte qu'il est possible de faire une économie notable en matière qui constitue l'électrolyte. Les gouttières ainsi que les éléments de surface du substrat qui séparent ces dernières étant librement accessibles, il est facile de réaliser

5 les couches formant l'électrolyte et les électrodes par les procédés connus de dépôt en couches minces. Il en est de même pour les conducteurs électriques qui relient les électrodes de polarités opposées des gouttières voisines les unes aux autres ainsi qu'aux connexions. Les gouttières étant de préférence placées à très faible distance les unes à

10 côté des autres, le substrat est pleinement utilisé et le composant selon l'invention permet d'assembler des batteries à grande puissance volumique. La dépense supplémentaire que représente le substrat est insignifiante, comparée aux économies qu'il est possible de faire à la réalisation du composant selon l'invention.

15 L'électrolyte solide au sens dans lequel il faut l'entendre dans le cadre de l'invention peut aussi être un électrolyte inclus dans une substance de base.

Selon une autre particularité du composant selon l'invention qui en permet la réalisation particulièrement simple et

20 facile, les axes de symétrie longitudinaux rectilignes des gouttières identiques et de section sensiblement semi-circulaire sont parallèles et équidistants et, lorsque le substrat est rectangulaire, ils sont de plus parallèles à une surface latérale de ce dernier. L'épaisseur du substrat est adoptée uniquement de manière qu'il ait une résistance

25 mécanique suffisante.

Les éléments de surface qui séparent longitudinalement les gouttières sont de préférence arrondis le long de leurs bords longitudinaux de manière que la surface correspondante qui délimite le substrat ait un profil ondulé.

30 La surface du substrat opposée à celle qui comporte les gouttières comprend des rainures à extrémités ouvertes qui pénètrent dans ce substrat jusqu'à proximité des gouttières afin que l'électrode placée directement à la surface de ces dernières et qui est de préférence celle qui entre en contact avec l'oxygène ou l'air soit encore mieux

35 alimentée en corps réactionnel correspondant. L'arrivée des corps réactionnels est ainsi garantie même dans le cas de plusieurs composants empilés en batterie et de plus le poids de ces composants est ainsi réduit.

2347783

- 3 -

Il est préférable que les rainures rectilignes soient symétriques par rapport à un plan perpendiculaire équidistant de deux gouttières, qu'elles soient parallèles à ces dernières et qu'elles parviennent à proximité de la surface délimitant le substrat du côté de ces gouttières.

En variante avantageuse de réalisation de l'invention, la surface du substrat opposée à celle des gouttières a un profil ondulé et le fond des ondulations forme lesdites rainures.

Selon un mode de réalisation qui s'est révélé avantageux pour simplifier la connexion en série des électrodes et la prise de courant, les conducteurs électriques sont disposés sur les éléments de surface séparant les gouttières.

Selon un mode de réalisation permettant la mise en contact électrique particulièrement sûre des électrodes, celles-ci comportent transversalement par rapport aux gouttières un prolongement latéral passant sur les conducteurs minces, arrivant approximativement à mi-largeur de ces derniers et aboutissant à l'électrode de polarité opposée de l'élément voisin. L'épaisseur des conducteurs correspond dans ce cas avantageusement à environ celle des électrodes.

Un autre mode peu coûteux de jonction des électrodes consiste à joindre bout à bout les extrémités latérales des conducteurs à chacune des électrodes des gouttières voisines. Ce conducteur a dans ce cas, de préférence, une épaisseur qui permet de connecter facilement les électrodes.

Lorsque le composant doit faire partie d'une batterie destinée à l'oxydation d'un gaz combustible contenant de l'hydrogène et/ou au moins un composé gazeux contenant de l'hydrogène, il est préférable que les conducteurs soient en nickel ou en alliage de nickel et aient la forme d'une feuille ou d'une couche déposée en phase vapeur. En effet, les conducteurs qui entrent inévitablement en contact avec le gaz combustible absorbent de l'hydrogène ou un composé hydrogéné de ce gaz qui les protège contre les attaques de l'oxygène ou de l'air aux températures élevées de manière que la bonne conductibilité électrique du nickel ou des alliages de nickel puisse bien être utilisée.

Les conducteurs qui soulèvent le moins de problèmes sont ceux qui sont en matière résistante aux atmosphères réductrices et oxydantes et de plus qui est bonne conductrice de l'électricité.

2347783

- 4 -

Selon le mode de réalisation le plus simple du composant selon l'invention, les électrodes et les conducteurs sont en matière résistante aux atmosphères oxydantes et réductrices et les électrodes de polarités opposées des gouttières voisines sont en une pièce avec les conducteurs placés sur les éléments de surface séparant les gouttières. Cette matière étant utilisable comme électrode entrant en contact avec le combustible et comme électrode entrant en contact avec l'oxygène ou l'air, le choix des électrodes exposées au combustible et de celles exposées à l'oxygène ou l'air est indifférent.

Selon un mode de réalisation qui s'est révélé avantageux pour permettre un bon prélèvement ou une bonne arrivée du courant électrique, chaque connexion consiste en un ruban mince de métal ou de matière pour électrode à base d'oxyde, qui ressort de la batterie et dont l'épaisseur correspond à celle de l'électrode connectée ou du conducteur connecté, la longueur de ce ruban correspondant au moins à celle des gouttières et sa mise en contact avec l'électrode à laquelle il est affecté étant réalisée de la même manière que les autres jonctions électriques de la batterie.

Selon un mode de réalisation permettant de simplifier la connexion électrique, chacun des conducteurs placés sur les premier et dernier éléments de surface bordant les gouttières mène à l'extérieur, se prolonge au moins sur une partie de la surface latérale du substrat et fait partie du système de connexion électrique.

L'invention sera décrite plus en détail en regard des dessins annexés à titre d'exemples nullement limitatifs et sur lesquels :

la figure 1 est une vue en perspective de face d'un composant selon l'invention dont le substrat est en forme de parallélépipède plat dont les gouttières sont tournées vers le haut ;

la figure 2 est une vue en perspective d'un composant analogue à celui de la figure 1, dont les gouttières sont tournées vers le bas, dont la surface opposée à celle de ces dernières comporte des rainures et dont le mode de jonction des électrodes et les connexions sont différents ;

la figure 3 illustre à échelle agrandie la partie de la figure 2 entourée d'un cercle portant la référence III et représente une variante de réalisation de la connexion électrique ;

2347783

- 5 -

la figure 4 est une vue analogue à celle de la figure 2 et représente un mode de réalisation dont les rainures de la surface opposée à celle des gouttières sont formées d'ondulations et dont les électrodes sont aussi d'un autre mode de réalisation ;

5 la figure 5 illustre à échelle agrandie la partie de la figure 4 entourée d'un cercle portant la référence V et représente un composant dont les éléments de surface reliant les gouttières sont arrondis et dont les électrodes sont reliées différemment ; et

la figure 6 est une vue en perspective d'une batterie
10 formée d'un assemblage de composants selon la figure 2.

Le composant représenté sur la figure 1 comprend un substrat parallélépipédique plat 1 en matière perméable aux gaz et non conductrice de l'électricité, par exemple en oxyde de magnésium ou en oxydes de zirconium et de calcium (zircone et chaux). La grande surface supérieure 2 délimitant ce substrat comprend trois gouttières 3, 4 et 5 qui relient l'une des faces extrêmes étroites 6 à la face extrême opposée de ce substrat. Les gouttières sont rectilignes, sont parallèles à la surface latérale 7 et sont équidistantes. Ces gouttières 3 à 5 ont une section identique qui est semi-circulaire et leur rayon est adopté de manière qu'il subsiste entre leur fond et la surface opposée 9 du substrat une épaisseur de matière garantissant une résistance mécanique suffisante du composant. Les éléments de surface 10 qui subsistent entre les gouttières et les éléments de surface 11 qui délimitent extérieurement les première et dernière gouttières 3 et 5 ont une largeur calculée de manière à assurer uniquement la résistance mécanique du substrat et la sécurité de la connexion électrique des électrodes, c'est-à-dire que le substrat comporte le plus grand nombre possible de gouttières. Le côté d'un substrat peut avoir une longueur d'environ 5 à 100 cm selon le rayon des gouttières.

La surface des gouttières 3 à 5, qui ont avantageusement un rayon compris entre 1 et 25 mm, est recouverte tout d'abord d'une électrode 12, qui est de préférence celle qui entre en contact avec l'oxygène ou l'air et qui, de son côté, est recouverte d'un électrolyte mince 13 en matière conductrice des ions oxygène, par exemple en zircone dopée, elle-même supportant l'électrode 14 de polarité opposée. L'électrolyte solide sépare donc les électrodes.

Un conducteur électrique 15, 16 déposé sur chacun

2347783

- 6 -

des éléments de surface 10 et 11 en recouvre la totalité de la surface.

L'extrémité latérale 17, 18 des électrodes de polarités opposées des gouttières voisines parvient à mi-largeur du conducteur électrique 15 pour être aboutée de la manière représentée sur la figure 1. Ces extrémités 17, 18 étant placées directement sur le conducteur 15 et ayant la totalité de la longueur axiale des gouttières, les électrodes de polarités opposées sont jointes électriquement à recouvrent.

Les connexions 19 de prise de courant selon la figure 1 sont constituées de rubans métalliques minces ayant la même longueur axiale que les gouttières. Ces rubans se prolongent sur les conducteurs 16 approximativement jusqu'à mi-largeur des éléments de surface 11 de manière à être connectés aux électrodes correspondantes en étant aboutés au prolongement de leur extrémité latérale, c'est-à-dire que la jonction des connexions 19 et des électrodes est réalisée dans ce cas exactement de la même manière que la jonction des électrodes de polarités opposées des gouttières voisines.

Un espacement de sécurité 20 rempli par l'électrolyte 13 sépare l'extrémité gauche de chaque électrode 12 et le conducteur électrique 15 ou 16 afin d'éviter les court-circuits.

Les conducteurs 15 et 16 de l'exemple de réalisation de la figure 1 sont en oxydes de lanthane et de manganèse ou en oxydes de lanthane et de chrome frittés et hermétiques, dopés au strontium et additionnés d'oxyde de bismuth. S'il n'est pas possible de réaliser le conducteur de manière qu'il soit hermétique, il faut réaliser la surface des éléments 10 et 11 de manière qu'elle soit hermétique, par exemple par frittage ou glasure afin d'éviter que les corps réactionnels entrant en contact avec une électrode n'entrent aussi en contact avec l'électrode de polarité opposée. Ce facteur revêt une importance particulière pour les électrodes de nickel qui sont très sensibles aux gaz contenant de l'oxygène aux températures élevées.

Lorsque les conducteurs sont réalisés en nickel ou en alliage de nickel et qu'ils entrent en contact avec de l'oxygène ou l'air, il faut en exposer certaines zones à une atmosphère contenant de l'hydrogène et/ou au moins un composé hydrogéné gazeux. L'hydrogène diffuse dans le nickel ou l'alliage de nickel et le protège contre la corrosion aux températures élevées. Il n'est pas nécessaire de prévoir

2347783

- 7 -

une arrivée spéciale complémentaire de gaz de ce type pour assurer la protection contre la corrosion dans les cas où il est certain que les gaz de combustion admis contiennent de l'hydrogène et entrent en contact avec les pièces de nickel.

5 Le substrat 1 est réalisé par moulage sous pression et les électrodes ainsi que l'électrolyte sont réalisés successivement à la surface des gouttières par dépôt en couche mince, par exemple par projection sous plasma ou par dépôt en phase vapeur. Les conducteurs 15 et 16 sont réalisés à la surface des éléments de surface 10 et 11 par le même procédé lorsqu'ils sont en matériau pour électrode. Les connexions 19 sont fixées par exemple par soudage ou frittage sur les conducteurs 16.

15 La variante de réalisation du composant de la figure 2, dont les gouttières sont tournées vers le bas, a en principe la même structure que le composant de la figure 1. Toutefois, certaines différences portent sur le montage électriquement en série des électrodes de polarités opposées et sur la conformation du substrat 1. Celui-ci comporte en plus des rainures 37 de section en V réalisées sur la surface 9 opposée à celle des gouttières et s'enfonçant à l'intérieur du substrat. 20 L'axe de symétrie longitudinal de ces rainures est parallèle à celui des gouttières et ces rainures vont d'une face extrême étroite 6 à l'autre. Le sommet de ces rainures aboutit à une distance suffisante du conducteur 35 pour que le substrat conserve une cohésion mécanique suffisante. L'étendue maximale admissible en profondeur de la section 25 des rainures est aussi fonction de la résistance mécanique du substrat subsistant. La section des rainures est symétrique par rapport à un plan transversal 21 passant par le sommet des rainures, divisant celles-ci en deux parties égales et représenté en trait mixte. Ces rainures sont destinées à raccourcir le trajet que les corps réactionnels devant 30 atteindre les électrodes 12 doivent parcourir à travers le composant poreux. Les surfaces latérales 7 sont inclinées pour la même raison.

Les conducteurs électriques 35 et 36, dont la réalisation correspond approximativement à celle des conducteurs de l'exemple de réalisation de la figure 1, sont aboutés aux électrodes 35 12 et 14 de polarités opposées. Les électrodes 12 et 14 des première et dernière gouttières 3 et 5 sont reliées de la même manière aux connexions 39 conformées de manière analogue à celles de l'exemple de réalisation

2347783

- 8 -

de la figure 1. Les conducteurs ont une épaisseur permettant de les relier facilement aux électrodes et aux connexions.

La figure 3 représente à échelle agrandie un détail de la figure 2 entouré par le cercle portant la référence III et illustre une variante de réalisation de la connexion 39. Pour assurer cette connexion, le conducteur 36 est prolongé vers l'extérieur et sa partie terminale 38 passe sur une partie de la surface latérale 7 en formant ainsi la connexion électrique. Ce mode de connexion électrique est bien entendu applicable aussi aux autres exemples de réalisation représentés.

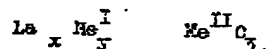
La structure de base de la variante de réalisation de la figure 4 correspond à celle du mode de réalisation de la figure 2 avec la différence que le bord supérieur des rainures est arrondi, de sorte que la surface 9 opposée à celle des gouttières et illustrée sur la figure 4 a un profil ondulé, le fond 24 des ondulations formant une rainure 37. Les électrodes 42 et 44 de ce mode de réalisation contiennent des oxydes de lanthane et de manganèse dopés par du strontium et additionnés d'oxyde de bismuth. Ce matériau étant résistant aux atmosphères oxydantes et réductrices, les électrodes ainsi réalisées sont utilisables au choix en anode ou cathode et il est indifférent que le gaz combustible soit dirigé sur l'électrode 42 ou l'électrode 44. L'addition d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) facilite l'aptitude à la mise en forme de la matière et en améliore les propriétés adhésives. La mise en oeuvre de cette matière offre de plus l'avantage qu'elle peut être aussi utilisée pour la réalisation des conducteurs électriques 45 et 46 qui recouvrent les éléments de surface 40. Les électrodes de polarités opposées des éléments voisins sont réalisées en une pièce et en la même matière avec les conducteurs 45, comme le montre la figure 4. Les électrodes 42 et 44 des première et dernière gouttières 3 et 5 sont aussi en une pièce avec les conducteurs 46 et les connexions 49 sont réalisées de la manière représentée sur la figure 3. Les conducteurs 45 et 46 sont aussi hermétiques dans ce cas afin d'éviter les pertes en produits réactionnels ou le substrat est rendu hermétique par frittage dans la zone de ces conducteurs (éléments de surface séparant les gouttières).

La matière dont sont réalisées les électrodes et conducteurs se fabrique par broyage d'oxyde de lanthane, d'oxyde de manganèse ou d'oxyde de chrome et d'oxyde de strontium ou de carbonate de strontium, puis par mélange dans les proportions indiquées ci-dessous

2347783

- 3 -

et par addition d'environ 10 % d'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) par rapport au poids du mélange, l'ensemble des constituants subissant un nouveau mélange. Le mélange de base mentionné plus haut correspond à la relation



- 5 dans laquelle Sr^{I} désigne le strontium et Mn^{II} désigne le manganèse, le nickel ou le chrome, x étant compris entre 0,74 et 0,92 et de préférence entre 0,82 et 0,86 tandis que y est compris entre 0,08 et 0,26 et de préférence entre 0,14 et 0,18. Après addition et mélange avec l'oxyde de bismuth et après environ 5 à 10 heures de chauffage à l'air à environ
- 10 1500°C, le mélange est laissé refroidir et se solidifier. Le chauffage fait tomber la proportion de Bi_2O_3 à environ 2 %. Après broyage et classement granulométrique, la matière est prête pour la réalisation des électrodes. Le dépôt de cette matière sur l'électrolyte pour la formation des électrodes s'effectue de manière connue, par exemple par projection sous plasma ou par fixation par frittage. La proportion de
- 15 Bi_2O_3 continue de baisser lors de ces opérations à des valeurs comprises entre 0,1 et 1 %.

La figure 5 illustre une partie du composant qui correspond à celle qui est entourée par un cercle portant la référence γ sur la figure 4, mais les éléments de surface 50 et la jonction des

20 électrodes sont réalisées différemment. Les arêtes des éléments de surface 50 sont arrondies dans ce cas, de sorte que la surface 2 délimitant les gouttières a un profil ondulé. Ce mode d'exécution peut aussi être avantageux pour tous les autres exemples de réalisation.

25 L'électrode 52, qui est destinée à entrer en contact avec l'oxygène ou l'air, comporte un prolongement latéral qui parvient sur l'élément de surface 50 et qui forme le conducteur 55. Celui-ci est réalisé de manière à être hermétique, par exemple par dépôt de la matière pour électrode par projection sous plasma et

30 imprégnation par une solution aqueuse de nitrates de la matière correspondante pour électrode. L'électrode complémentaire 54 comporte aussi un prolongement latéral qui parvient dans la zone de l'élément de surface 50 au-dessus de l'électrode 52. L'électrode 52 étant hermétique dans la zone de l'élément de surface 50, l'électrode 54 est protégée

35 contre la corrosion par l'oxygène ou l'air.

2347783

-10-

La figure 6 illustre une batterie électrochimique réalisée à l'aide de composants selon la figure 2. Deux de ces composants sont appliqués l'un contre l'autre par leur surface comportant les gouttières et sont fixés de manière à former des canaux circulaires 22. Il n'est pas nécessaire d'insérer des joints d'étanchéité entre les conducteurs électriques 35 des composants supérieur et inférieur, car un interstice subsistant éventuellement entre les deux composants débouche des deux côtés dans des canaux 22 dans lesquels circulent les mêmes corps réactionnels. Il est uniquement indispensable que les deux composants soient réunis hermétiquement dans la zone des conducteurs 36 afin d'éviter que les corps réactionnels ne puissent sortir et parvenir dans l'espace extérieur 23.

Il faut par ailleurs prendre soin à l'assemblage des différents composants que les conducteurs appliqués les uns contre les autres soient uniquement ceux par lesquels passent des tensions de même polarité, afin que les électrodes de même polarité d'un canal 22 soient branchées en parallèle et forment ensemble un élément de la batterie.

La figure 6 représente les composants à faible distance l'un de l'autre par souci de clarté, mais ils doivent être fixés l'un sur l'autre de la manière mentionnée plus haut lorsqu'ils sont mis en oeuvre.

2347783

-11-

REVENDICATIONS

1. Composant de batterie électrochimique dont les éléments comportent des électrodes minces à surface étendue, séparées par un électrolyte solide à conduction ionique et montées électriquement en série, caractérisé en ce qu'il comprend un substrat (1) perméable aux gaz, non conducteur de l'électricité et délimité par au moins une surface (2) formant des gouttières (3, 4, 5) ouvertes aux extrémités, placées à distance les unes des autres et sur lesquelles l'électrolyte (13) et les électrodes (12, 14 ; 42, 44 ; 52, 54) sont disposés sous forme de couches minces, les électrodes de polarités opposées des gouttières voisines ainsi que les électrodes libres des première et dernière gouttières (3, 5) étant reliées les unes aux autres et à des connexions électriques (19 ; 39 ; 49) par des conducteurs électriques (15, 16 ; 35, 36 ; 45, 46 ; 55) qui recouvrent les éléments de surface (10, 11 ; 30, 31 ; 40 ; 50) qui délimitent longitudinalement les côtés des gouttières.
2. Composant selon la revendication 1, caractérisé en ce que les gouttières sont réalisées sur l'une des faces d'un substrat ayant sensiblement la forme d'une plaque rectangulaire.
3. Composant selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que les axes longitudinaux rectilignes des gouttières (3, 4, 5), qui sont identiques, qui ont une section sensiblement semi-circulaire et qui sont équidistantes, sont parallèles et, dans le cas d'un substrat rectangulaire, ils sont de plus parallèles à une surface latérale de ce dernier.
4. Composant selon la revendication 3, caractérisé en ce que les éléments de surface (50) qui délimitent les côtés longitudinaux des gouttières sont arrondis le long de leurs bords longitudinaux de manière que ladite surface (2) de délimitation formant des gouttières ait un profil ondulé.
5. Composant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la surface (9) opposée à celle (2) qui comporte les gouttières comprend des rainures (37) à extrémités ouvertes et pénétrant à l'intérieur du substrat de manière à parvenir à proximité des gouttières (3 à 5).
6. Composant selon les revendications 3 et 5 prises ensemble, caractérisé en ce que les rainures rectilignes (37) sont

2347783

-12-

disposées symétriquement par rapport à un plan transversal divisant en deux parties égales la distance séparant deux gouttières, ces rainures étant parallèles à ces gouttières et parvenant jusqu'à proximité de la surface (2) qui comporte ces dernières.

5 7. Composant selon la revendication 6, caractérisé en ce que la surface opposée à celle qui comporte des gouttières a un profil ondulé dont le fond des ondulations (24) forme les rainures (37).

8. Composant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les électrodes entrant en contact
10 avec l'oxygène ou l'air sont disposées directement à la surface des gouttières (3 à 5).

9. Composant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les conducteurs (15, 16 ; 35, 36 ; 45, 46 ; 55) sont disposés sur les éléments de surface (10, 11 ; 30, 31 ;
15 40 ; 50) séparant les gouttières.

10. Composant selon la revendication 9, caractérisé en ce que les conducteurs sont hermétiques.

11. Composant selon la revendication 9, caractérisé en ce que les conducteurs sont perméables aux gaz et les éléments de
20 surface séparant les gouttières sont réalisés de manière à être hermétiques, par exemple par frittage d'étanchement ou par glasure, dans la zone des conducteurs.

12. Composant selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que les électrodes comportent un pro-
25 longement latéral (17, 18) qui, transversal par rapport aux gouttières (3 à 5) et disposé sur les conducteurs minces (15), parvient approximativement jusqu'à mi-largeur de ces derniers en étant abouté à l'électrode de polarité opposée de la gouttière voisine.

13. Composant selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que l'extrémité latérale des con-
30 ducteurs (35) est aboutée à l'une des électrodes de la gouttière voisine (3 à 5).

14. Composant selon l'une des revendications 12 et 13 destiné à la réalisation d'une batterie fonctionnant par oxydation d'un gaz
35 combustible contenant de l'hydrogène et, le cas échéant ou en variante, au moins un composé gazeux contenant de l'hydrogène, caractérisé en ce que les con-

2347783

-13-

ducteurs sont en nickel ou en alliage de nickel et ont la forme d'une feuille ou d'une couche déposée en phase vapeur.

5 15. Composant selon la revendication 10, dont l'électrode entrent en contact avec le combustible contient du nickel, caractérisé en ce que chacun des conducteurs (55) est formé d'un prolongement latéral d'une électrode (52) destinée à entrer en contact avec l'oxygène ou l'air, ce prolongement étant recouvert de son côté par un prolongement de l'électrode (54) de l'élément voisin qui est destinée à entrer en contact avec le combustible.

10 16. Composant selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que les conducteurs sont en matière résistante aux atmosphères réductrices et oxydantes.

15 17. Composant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les électrodes (42, 44) et les conducteurs (45, 46) sont en matière résistante aux atmosphères oxydantes et réductrices et les électrodes de polarités opposées des gouttières voisines (3 à 5) sont en une pièce avec les conducteurs (45) disposés sur les éléments de surface séparant les gouttières.

20 18. Composant selon l'une des revendications 16 et 17, caractérisé en ce que les électrodes et conducteurs sont en matière contenant 0,1 à 1 % de Bi_2O_3 et répondant à la relation

$$\text{La} \times \frac{\text{Me}^{\text{I}}}{y} \quad \text{Me}^{\text{II}} \text{O}_3$$

25 dans laquelle Me^{I} désigne le strontium et Me^{II} désigne le manganèse, le nickel ou le chrome et x a une valeur comprise entre 0,74 et 0,92 tandis que y a une valeur comprise entre 0,08 et 0,26.

19. Composant selon la revendication 18, caractérisé en ce que x a une valeur comprise entre 0,82 et 0,86 et y a une valeur comprise entre 0,14 et 0,18.

30 20. Composant selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que la connexion électrique (19, 39) consiste en un ruban de métal ou de matière pour électrode à base d'oxyde, ce ruban ayant une épaisseur correspondant à celle de l'électrode connectée (12, 14) ou du conducteur connecté (36) et sa longueur correspondant approximativement à celle des gouttières (3, 5), le contact
35 de ce ruban avec l'électrode voisine étant réalisé de la même manière que les autres connexions électriques du composant.

2347783

-14-

21. Composant selon la revendication 20, caracté-
risé en ce que les conducteurs (36, 45) disposés sur les premier et
dernier éléments de surface bordant les gouttières parviennent à l'exté-
rieur en se prolongeant sur au moins une partie de la surface latérale
5 (7) du substrat de manière à contribuer à former la connexion électrique.

22. Batterie à électrolyte solide formée d'un assem-
blage de composants selon l'une quelconque des revendications 1 à 21,
caractérisée en ce qu'elle comprend deux composants appliqués l'un contre
l'autre de manière que les gouttières soient face à face et reliés her-
10 métiquement au moins le long des premiers et derniers éléments de sur-
face (31) bordant lesdites gouttières.

EL:I-3

2347783

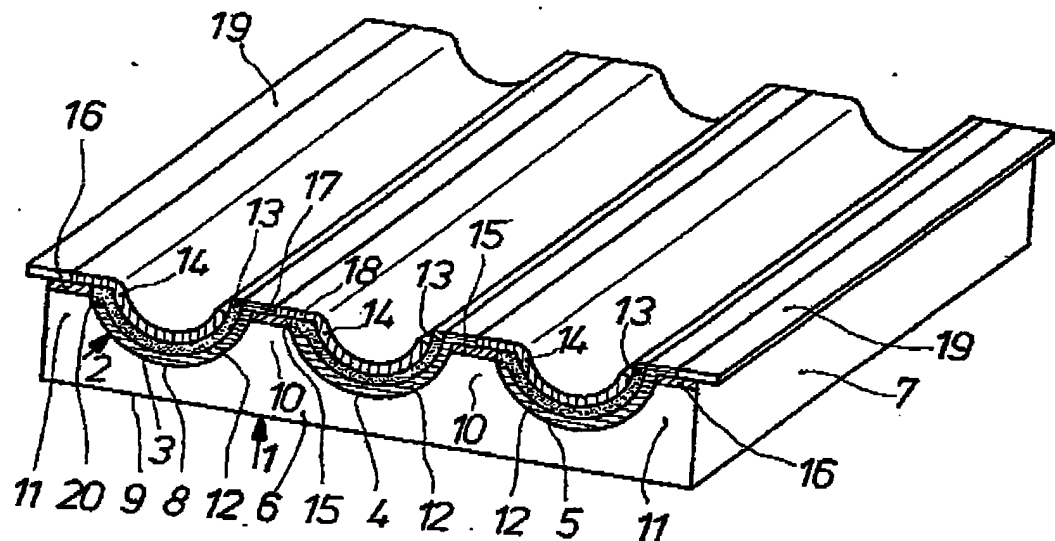


Fig.1

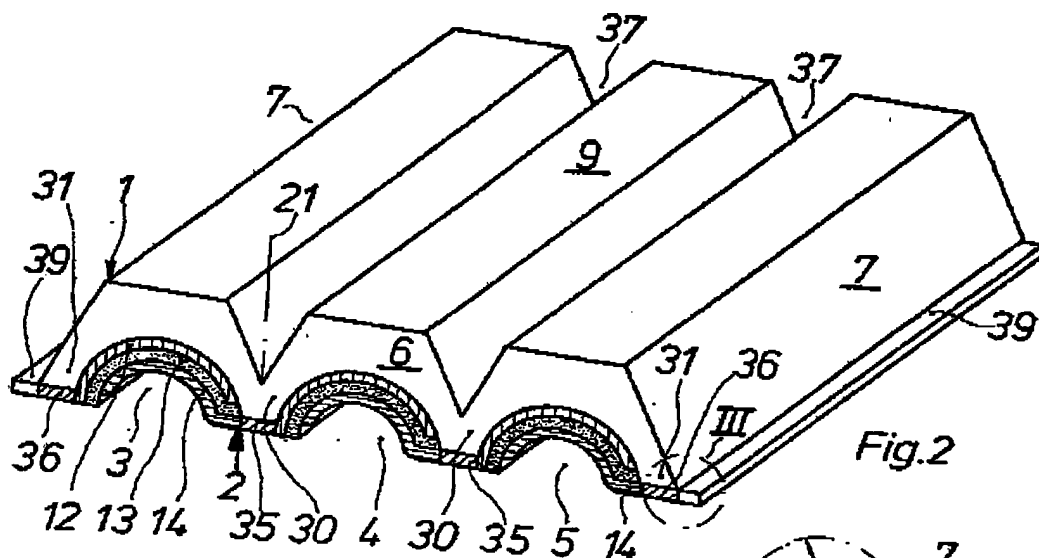


Fig.2



Fig.3

PL:II-3

2347783

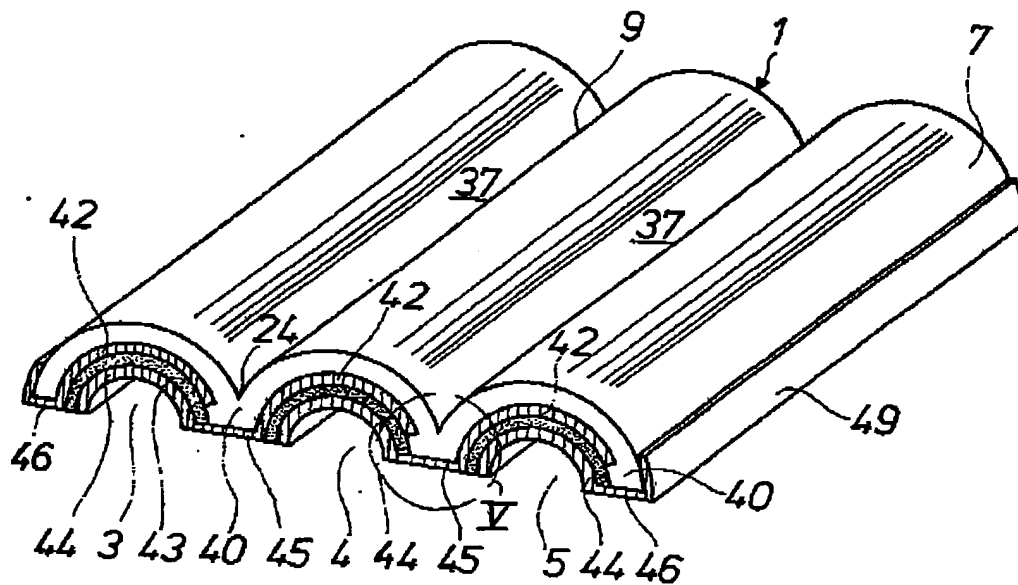


Fig. 4

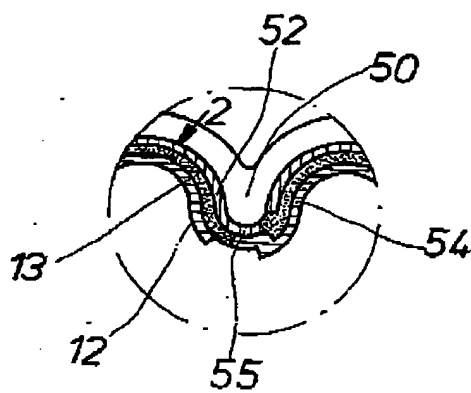
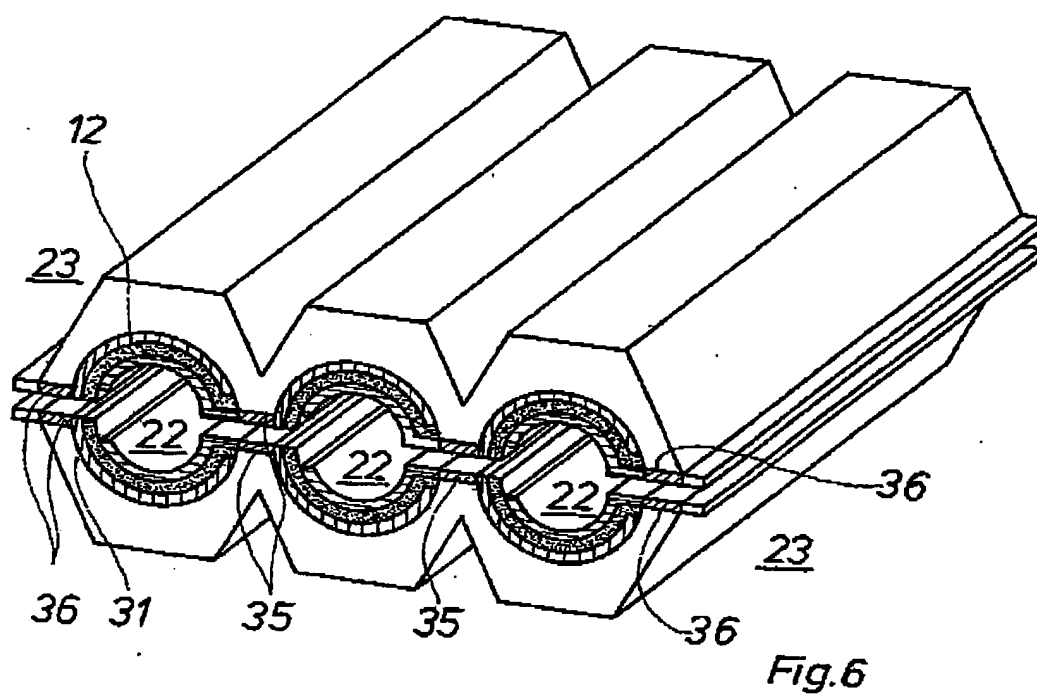


Fig. 5

FL:III-3

2347783



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.